

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean DESVERCHÈRE

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude au microscope électronique d'un acier inoxydable

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Décembre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD	Président
E. PERNOUX	} Examineurs
P.-F. GOBIN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean DESVERCHÈRE

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude au microscope électronique d'un acier inoxydable

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Décembre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD

Président

E. PERNOUX

P.-F. GOBIN

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0025

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie - Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie

MM. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN - ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Melle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Melle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale

MM. DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mlle LAMEURE	Biologie végétale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

-:-:-:-

Ce travail a été réalisé dans le Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Je prie son Directeur, Monsieur le Professeur BERNARD qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur GOBIN de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de sa participation au jury.

C'est Monsieur le Professeur PERNOUX qui a dirigé cette étude. Je lui témoigne ici ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués avec bienveillance.

Je tiens également à remercier tous mes camarades de laboratoire qui ont su créer un climat de sympathique collaboration.

Enfin, cette étude n'aurait pas été possible sans l'aide précieuse de la "Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries électriques d'UGINE" qui nous a fourni, à titre gracieux, l'alliage étudié ici ; qu'il me soit permis de remercier Monsieur CASTRO, Directeur des Etudes et Recherches, et Monsieur DE CADENET, Ingénieur de recherche.

SOMMAIRE

- Introduction

I - Les grandes catégories d'aciers inoxydables

II - Techniques de préparation et d'observation

- Traitements thermiques

- Préparation des échantillons pour l'observation

- en microscopie optique

- en microscopie électronique

- réplique avec extraction de précipités

- amincissement électrolytique

- Conditions d'observation

III - Etude de la trempe et de l'austénite avant revenu

IV - Caractéristiques mécaniques du NS 30

V - Etude de la précipitation au cours du revenu

- Microstructure aux températures inférieures à 820° C

- " à la température de 820° C

- " aux températures supérieures à 820° C

- Conclusion

INTRODUCTION

Le développement des aciers inoxydables a conduit les métallurgistes à élaborer de nouvelles nuances répondant à des exigences de plus en plus sévères tant au point de vue des caractéristiques mécaniques qu'à celui de la tenue à la corrosion. C'est ainsi qu'il a fallu augmenter la teneur des alliages en éléments d'addition tels que le chrome et le nickel.

Des maintiens prolongés d'aciers inoxydables austénitiques à des températures relativement élevées entraînent une précipitation s'accompagnant de modifications des propriétés du métal dont l'importance pratique est considérable : la ductilité et la résilience à froid sont en effet diminuées.

Dans les alliages à forts pourcentages de chrome et de nickel, la précipitation est le plus souvent constituée de carbures mixtes de chrome et de fer. Pour des compositions et des conditions de traitements thermiques bien précises, il apparaît également une phase composée principalement de fer et de chrome, appelée phase sigma. La précipitation de cette phase entraîne une fragilisation de l'alliage qui doit garder, à chaud, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à l'oxydation.

Nous nous proposons d'étudier, par microscopie électronique, la précipitation dans un acier austénitique

commercial et, plus particulièrement, la naissance et le développement de la phase sigma en fonction des conditions de revenu ainsi que sa morphologie, sa structure cristallographique et ses relations d'orientation avec la matrice austénitique.

I - LES GRANDES CATEGORIES D'ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables doivent leurs propriétés remarquables de résistance à la corrosion à leur teneur élevée en chrome, toujours supérieure à 10 %. On distingue trois grandes catégories d'aciers inoxydables : les aciers martensitiques et ferritiques constitués essentiellement d'alliages fer-chrome et les aciers austénitiques comprenant les alliages fer-chrome-nickel. Tous ces aciers contiennent du carbone (jusqu'à 0,3 %) et des éléments d'addition tels que le silicium, le manganèse, le molybdène, le tungstène et le titane.

La figure I représente le diagramme d'équilibre fer-chrome. On distingue une boucle à l'intérieur de laquelle la phase stable est l'austénite et on remarque qu'une augmentation de la teneur en chrome réduit son domaine de stabilité. A l'extérieur de cette boucle, la phase stable est la ferrite.

En considérant ce diagramme, on distingue :

- les aciers martensitiques (10 à 15 % de Cr) qui se transforment complètement en austénite ; par refroidissement rapide, l'austénite prend la trempe martensitique.

- les aciers ferritiques (15 à 30 % de Cr) qui ont une composition qui les place à l'extérieur de la boucle et restent donc ferritiques. Nous venons de voir que le chrome a pour effet de stabiliser la ferrite. Le nickel, au contraire, stabilise l'austénite comme nous pouvons le remarquer sur la figure II.

- les aciers austénitiques contiennent plus de 15 % de Cr et une teneur en nickel suffisante pour qu'ils soient purement austénitiques. L'austénite est stable et ne prend pas la trempe martensitique par refroidissement rapide.

L'acier que nous étudierons est du type 25 % Cr - 20 % Ni austénitique.

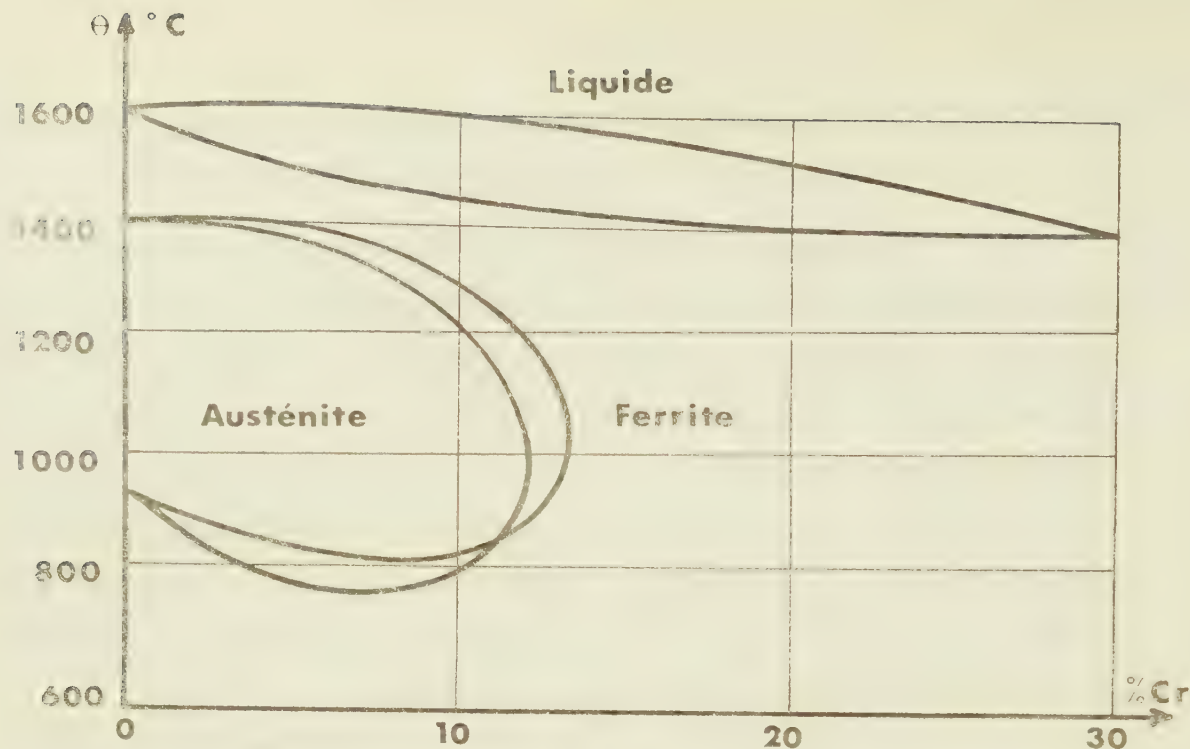


Fig.1 Diagramme d'équilibre fer chrome

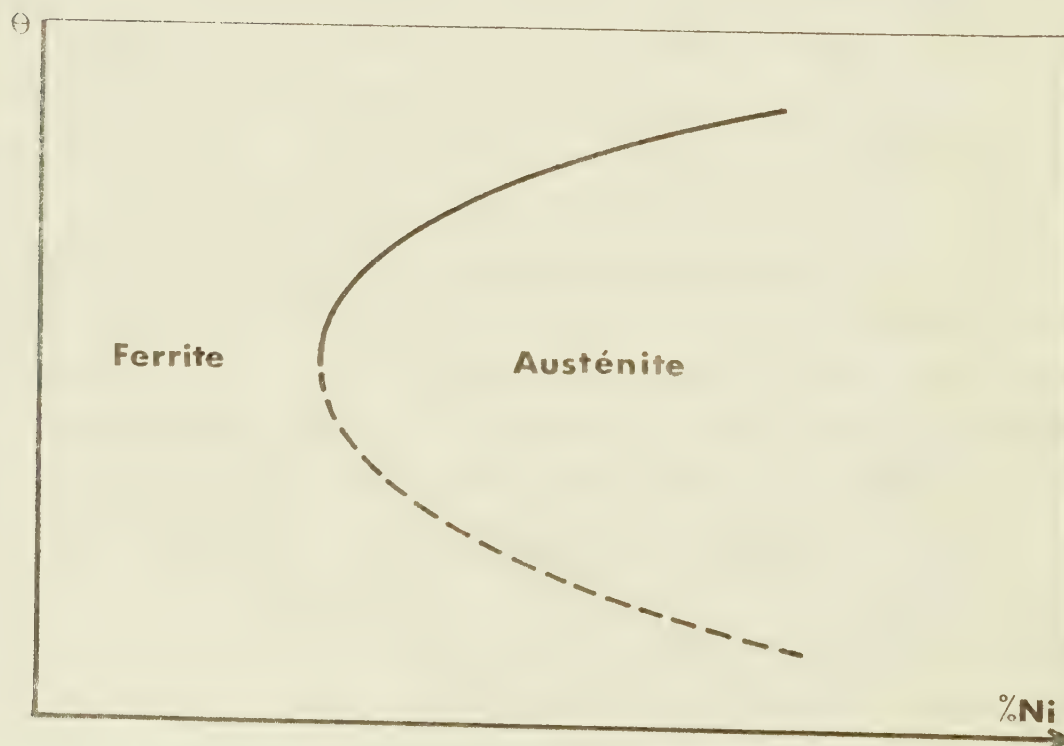


Fig.2 Influence du nickel sur un acier au chrome

II - TECHNIQUES DE PREPARATION ET D'OBSERVATION

L'acier inoxydable austénitique commercial étudié a la composition suivante (nuance NS 30 des aciéries d'UGINE) :

C	0,083 %	Si	1,83 %	S	0,018 %
Cr	23,9 %	Mn	1,40 %	P	0,030 %
Ni	19,8 %	Ti	0,1 %		

Cet alliage a été laminé à chaud jusqu'à 2 mm d'épaisseur et a subi un maintien de 1 h à 1050° C suivi d'une trempe à l'air.

TRAITEMENTS THERMIQUES

La trempe a été effectuée au laboratoire dans un four ADAMEL à réglage automatique disposé verticalement de façon à pouvoir réaliser une trempe rapide ; le maintien à cette température s'est effectué sous atmosphère protectrice d'argon.

Pour le revenu, nous avons utilisé un four à moufle SOLO dont la température était réglée à 1 % près par un pyrectron CORECI.

PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'OBSERVATION AUX MICROSCOPES OPTIQUE ET ELECTRONIQUE

Microscopie optique

La préparation de l'échantillon consiste à le polir mécaniquement, puis électrolytiquement, et à réaliser une attaque de la surface. Pour cette dernière, nous avons utilisé l'attaque anodique à l'acide oxalique à 10 % sous 6 volts pendant 15 secondes et l'attaque par la liqueur de Murakami,

solution potassique de ferricyanure de potassium. Cette liqueur attaque à froid les carbures en premier lieu, la phase ϵ et la matrice restant inchangés (temps d'attaque inférieur à 40 secondes) ; pour des temps d'attaque légèrement supérieurs, la phase se colore en jaune. Lorsque l'attaque se prolonge (2 minutes et plus), la phase ϵ s'assombrit et passe au bleu violet.

Microscopie électronique

Répliques avec extraction des précipités

Cette méthode consiste à polir électrolytiquement la surface d'un échantillon de 1/10 de mm d'épaisseur, à l'attaquer anodiquement dans l'acide oxalique à 10 % puis à vaporiser du carbone par la méthode classique. La réplique de carbone est ensuite décollée par dissolution du métal sous-jacent dans une solution alcoolique de brome à 10 % ; ce décollement se fait difficilement en raison de la présence de nombreux précipités intracrystallins.

Amincissement électrolytique

L'alliage dont nous disposons est sous forme de tôle de 2 mm d'épaisseur. Pour ramener cette épaisseur à 0,3 mm nous utilisons l'usinage par fraiseuse avec un montage assurant une bonne tenue de la pièce et une bonne horizontalité. La trempe a été effectuée avant cet usinage car cet acier possède la meilleure ductilité pour ce traitement thermique. Un polissage sur papier abrasif donne des lames de moins de 0,2 mm d'épaisseur. Le traitement de revenu est alors effectué. Un autre polissage sur papier abrasif amène l'épaisseur à 0,1 mm environ.

Nous procédons alors au polissage électrolytique

avec un bain à forte densité de courant, dont la composition est la suivante :

- acide acétique : 750 cc
- acide perchlorique : 75 cc
- glycérine : 50 cc

Nous utilisons la méthode de Bollman et l'épaisseur est alors de quelques centièmes de mm. La différence de potentiel appliquée entre les électrodes est d'environ 40 volts, l'intensité de 0,5 A par cm². Le bain est refroidi par un serpentin à circulation d'eau et maintenu homogène par un agitateur magnétique. Nous découpons alors à l'aide d'un emporte-pièce 4 ou 5 rondelles de 3 mm de diamètre (car le diamètre du porte-échantillon du microscope électronique est de 3,2 mm). Chaque rondelle est fixée dans un montage "sandwich". Nous immergeons entièrement le montage dans l'électrolyte et nous procédons au deuxième polissage. L'amincissement se fait préférentiellement dans le haut de la rondelle car les produits de décomposition ont tendance à se rassembler dans le bas. Le polissage électrolytique se poursuit jusqu'à ce qu'un trou apparaisse dans la partie supérieure ; pour saisir cet instant plus facilement, une lampe éclaire le bain par derrière. A ce moment, nous intervertissons le bas et le haut de la rondelle et nous recommençons l'expérience. Un trou se forme alors dans la partie opposée à celle où le premier trou s'est formé et le polissage se poursuit jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une petite languette de métal entre les 2 parties trouées. Cette languette est suffisamment mince pour être traversée par les électrons.

Cette méthode d'amincissement n'est possible que si le métal étudié n'est pas magnétique, ce qui est le cas

de l'austénite, car dans le cas contraire, l'observation au microscope électronique magnétique serait trop perturbée, vue la superficie de la rondelle. On procède alors au lavage et au rinçage de l'échantillon dans de l'acétone, puis, après séchage on peut entreprendre l'observation.

CONDITIONS D'OBSERVATION

Pour l'étude par microscopie optique, nous disposons d'un microscope Leitz à posemètre automatique ; les observations sont faites par immersion avec l'objectif I60 X.

Le microscope électronique utilisé est un C.P.L. fonctionnant sous une tension d'accélération de 100 kV. ; il est équipé d'un porte-objet goniométrique, accessoire indispensable pour l'observation des lames minces métalliques. En microdiffraction, nous utilisons des diaphragmes de 25 et 10 μ pour l'identification des précipités, de 50 μ pour le cas où nous voulons préciser les orientations cristallographiques du précipité par rapport à la matrice. La contamination nuit à la qualité des images et des diagrammes ; on remédie à cet inconvénient en prenant les photographies dans les 5 premières minutes de l'observation.

III - ETUDE DE LA TREMPE ET DE L'AUSTENITE AVANT REVENU

L'alliage étudié ne donne pas lieu à une transformation par trempe ; il reste à l'état purement austénitique, entièrement libre de ferrite. Cependant, le durcissement structural et la précipitation de phase σ en particulier sont liés à l'état de l'austénite initiale. En effet, les hautes températures de trempe, qui sont accompagnées par le grossissement des grains, diminuent la vitesse de formation de la phase σ lors des revenus ultérieurs. Morley et Kirkby (4) ont mesuré la quantité de phase σ formée dans un acier inoxydable 25 - 20 en fonction du temps de revenu à 800° C, pour des températures de trempe différentes (Fig 3).

Ces résultats montrent que la trempe à des températures supérieures à 1050° C déterminent une précipitation de phase σ beaucoup plus lente. Notre but étant d'étudier la naissance et le développement de la phase σ à sa meilleure vitesse de formation, la température choisie pour la trempe est 1050° C, pendant une demi-heure.

Le cliché N° I représente une micrographie électronique réalisée sur un échantillon qui a subi une trempe à l'air après maintien d'une demi-heure à 1050° C. Les dislocations dans le grain ont tendance à se grouper en "amoncèlements" (5). Outre les dislocations, nous remarquons dans cette micrographie la présence de défauts (flèche) qui ont été produits lors de la trempe. Ces défauts ont été identifiés par microdiffraction comme étant des micro-mâcles. En effet, un diagramme

mâclé se manifeste par une symétrie des deux réseaux réciproques de la matrice par rapport à un axe qui est perpendiculaire au plan de macle. Le plan de macle est ici le plan (III) qui est en général le plan de macle des structures cubiques à faces centrées (6), comme la matrice austénitique.

Le diagramme de microdiffraction N° 2 indique que le plan de coupe est ici le plan (II0) ; la figure 4 illustre la symétrie des deux réseaux d'austénite par rapport à l'axe [III] . Nous pouvons remarquer que les spots correspondants à l'axe [III] sont renforcés.

La micrographie N° 3 montre que le traitement de 1/2 heure à 1050° C conduit à une mise en solution incomplète ; il subsiste des précipités non dissous, irrégulièrement répartis dans les grains. On remarque de nombreuses dislocations autour du précipité ; la répartition des dislocations dépend de la forme géométrique des précipités. De plus, une petite précipitation demeure aux joints des grains.

Le diagramme de microdiffraction effectué sur le précipité de la micrographie N° 3 révèle qu'il s'agit du carbure de chrome Cr_{23}C_6 ou du carbure mixte de fer et de chrome $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$. La coupe de la matrice austénitique est une coupe (II0) alors que celle du carbure est une coupe (II $\bar{2}$). De plus, la direction cristallographique [II0] de l'austénite correspond à la direction [III] du carbure à 2 degrés près. Cette petite désorientation entre la matrice austénitique et le carbure mixte $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ est d'ailleurs visible sur le diagramme de microdiffraction N° 4.

Pour ce précipité non dissous, les relations d'orientation avec la matrice sont donc :

$$(\bar{1}\bar{1}0)_\gamma // (11\bar{2})_{(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6}$$

$$[\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}11]_{(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6}$$

Lors du dépouillement de ces diagrammes de micro-diffraction, avec une précision de l'ordre de 2 %, nous avons trouvé que les structures de l'austénite et du carbure mixte de fer et de chrome sont les suivantes :

Austénite :	cubique à faces centrées	$a = 3,58 \text{ \AA}$
$(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$:	" " "	$a = 10,64 \text{ \AA}$

On remarque que la maille de carbure est pratiquement le triple de celle de la matrice : ayant le même système cristallin, il pourrait s'en suivre une épitaxie (ce que nous vérifierons pour le revenu), mais dans le cas d'un précipité non dissous, il n'en est pas ainsi.

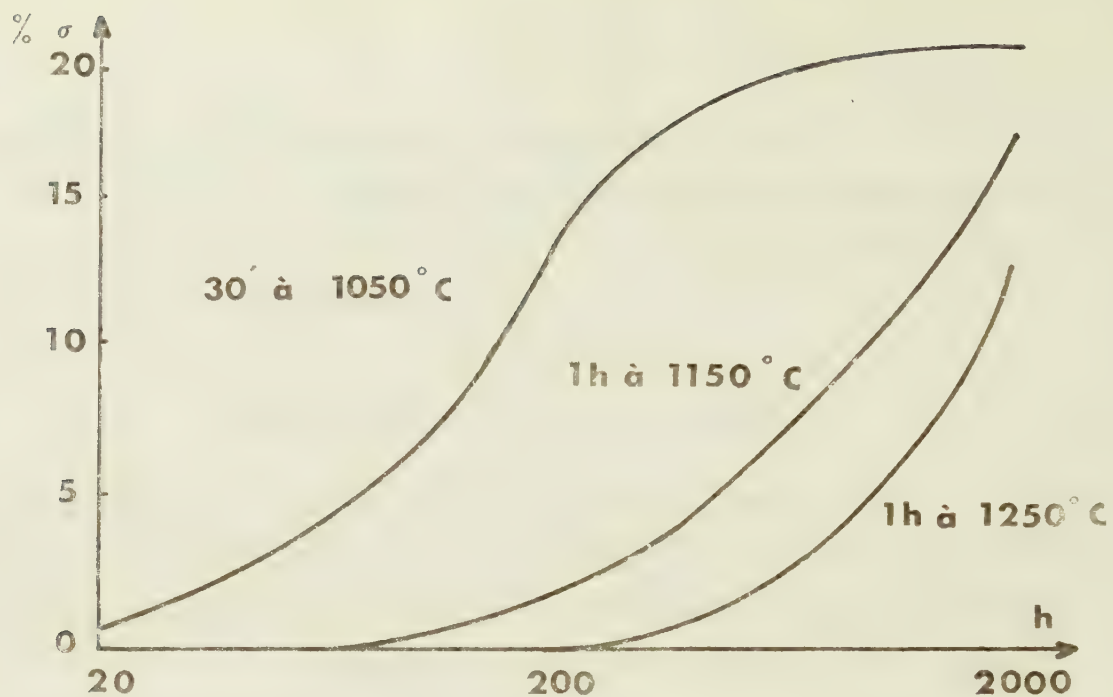


Fig.3 Temps de maintien à 820 °C

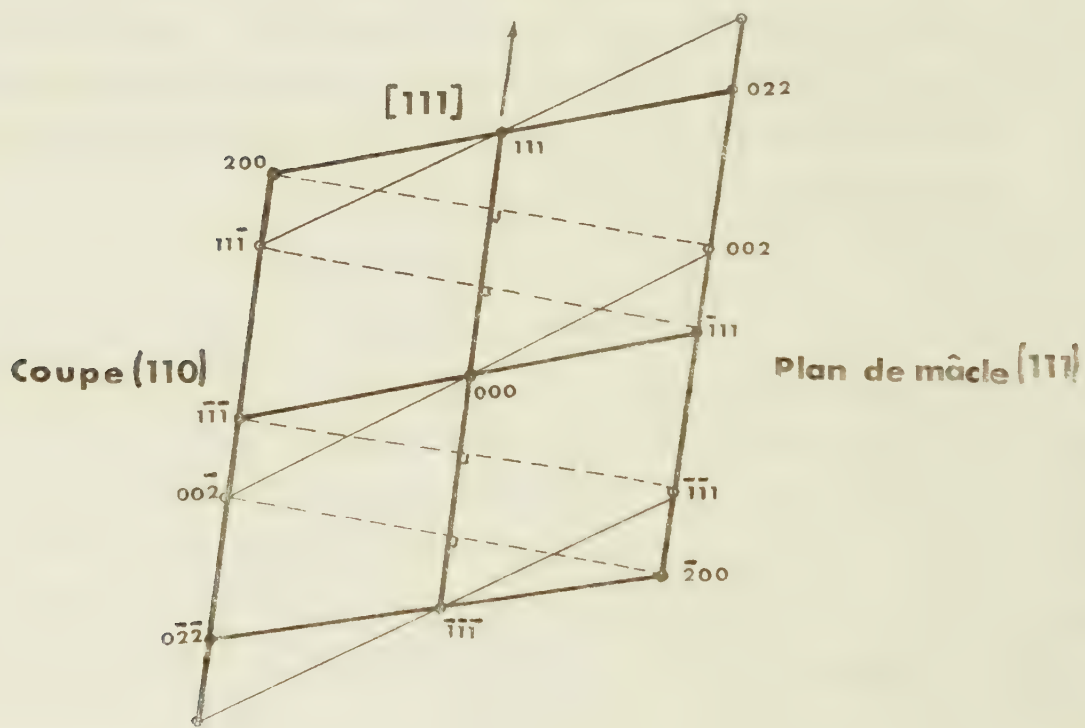


Fig.4



Trempe 1050°/30'/air



Coupe (110)_γ



Trempe 1050°/30'/air



Coupe (110)_γ//(112)_c

IV - CARACTERISTIQUES MECANQUES DU NS 30

Les propriétés mécaniques de cet acier inoxydable dépendent beaucoup, lorsque la température de trempe a été fixée, des températures de revenu ainsi que du temps de maintien à une température donnée. Il en résulte des modifications des caractéristiques que nous essaierons de relier à la microstructure.

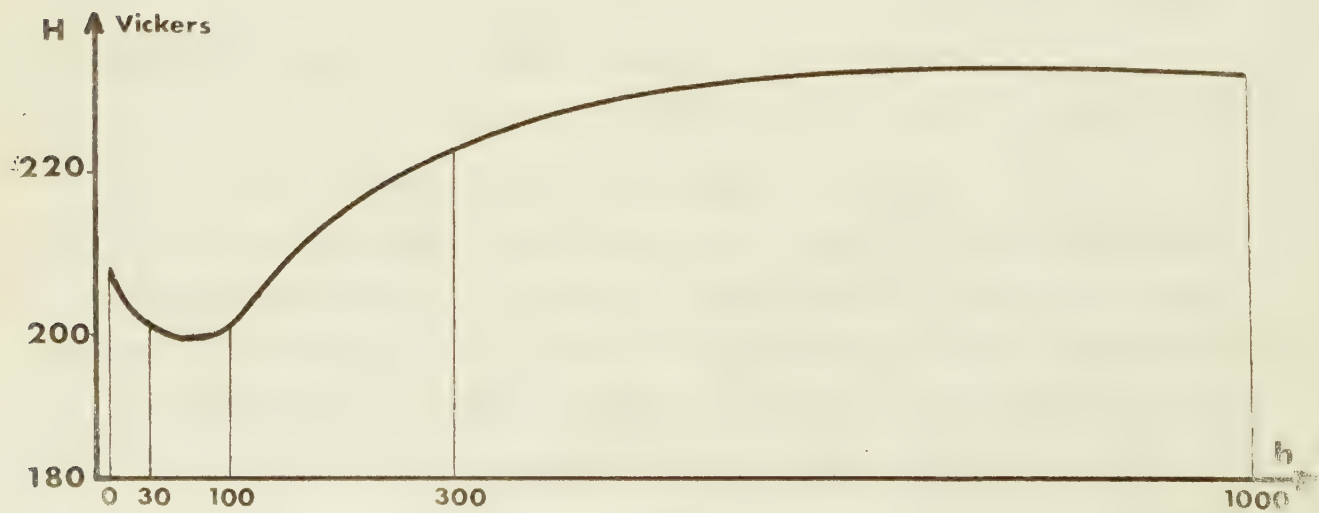
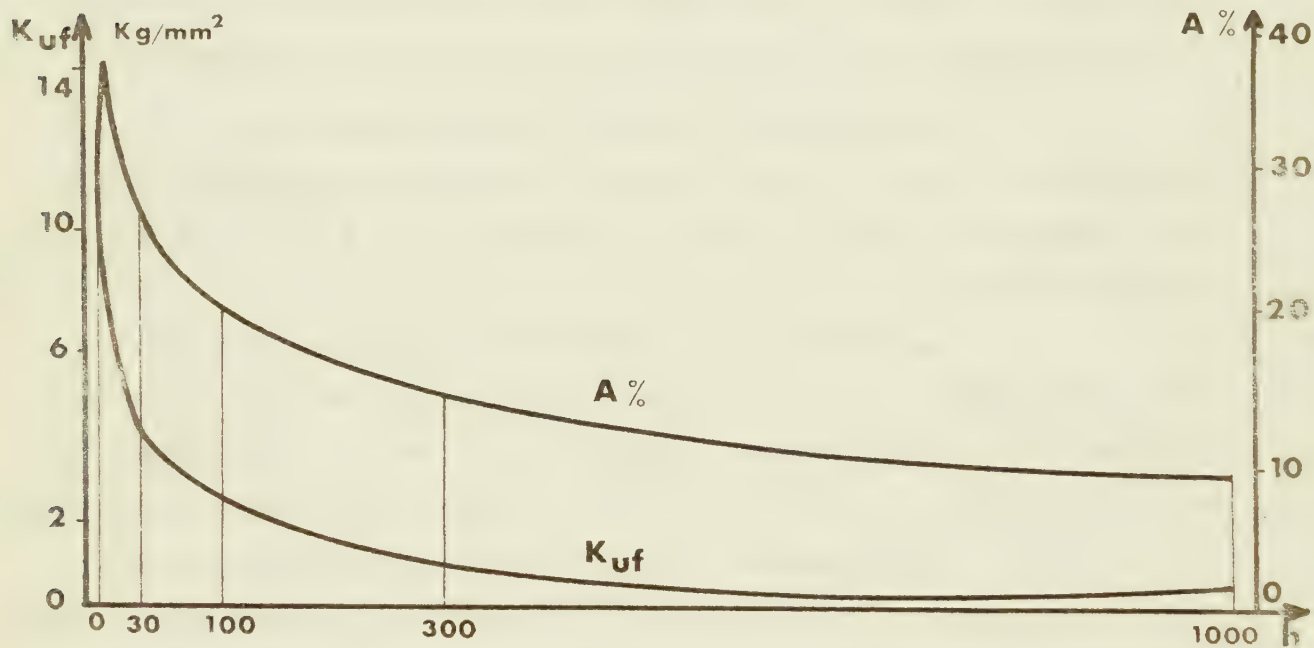
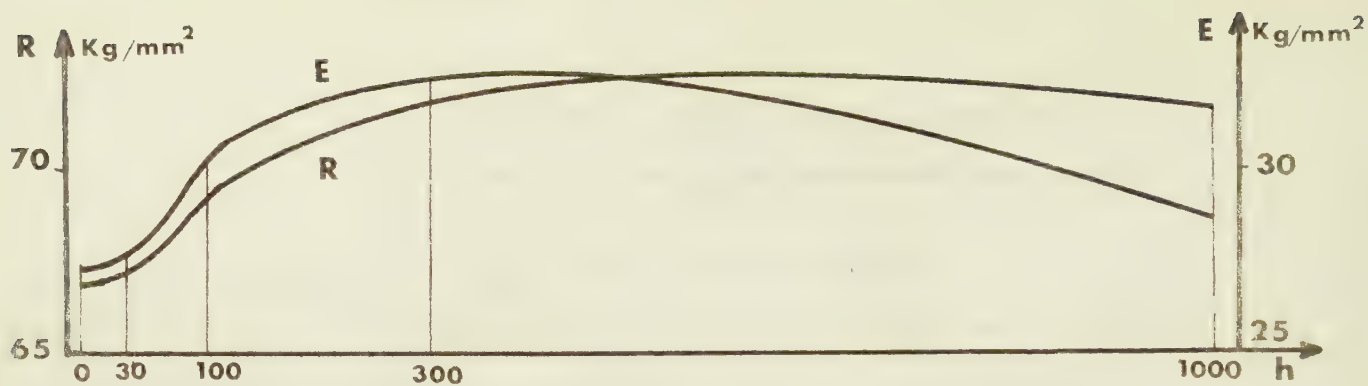
Notre étude portant principalement sur la précipitation de phase δ , nous donnons les caractéristiques mécaniques pour des temps de maintien variant de 0 à 1000 h à la température de 820° C.

La figure N° 5 représente les variations de la charge de rupture et de la limite élastique. On peut remarquer que ces valeurs augmentent brusquement à partir d'un temps de maintien de 30 h et plus régulièrement pour des temps supérieurs.

La figure N° 6 représente les variations de la résilience et de l'allongement à la rupture. On note encore ici une brusque diminution de ces grandeurs pour le traitement de 30 h, en particulier pour la résilience (70 %). Ces valeurs décroissent ensuite plus lentement jusqu'à 1000 h.

Ainsi, les caractéristiques de traction augmentent et celles de ductilité diminuent.

Enfin, la figure N° 7 donne les valeurs de la dureté Vickers (10 kgs). Cette dernière commence par baisser entre 0 et 30 h de traitement : ceci est probablement dû au relâchement des contraintes de trempe et à la globulisation des carbures de chrome. Pour des temps de maintien supérieurs à 30 h la dureté augmente régulièrement jusqu'à 300 h pour se stabiliser ensuite.



Influence d'un traitement à 820 °C sur les caractéristiques mécaniques

V - ETUDE DE LA PRECIPITATION AU COURS DU REVENU

Nous étudierons la microstructure pour des températures inférieures et supérieures à 820° C et pour des temps de maintien différents à cette température. Dans l'intervalle de températures 750 - 950° C, plusieurs phases sont susceptibles de se former au cours des revenus : ce sont principalement le carbure mixte de chrome et de fer, la phase sigma fer-chrome et le carbure de titane. Pour les températures inférieures à 820° C nous étudierons plus spécialement la précipitation de carbure, pour 820° C nous suivrons la naissance et le développement de la phase sigma et pour les températures supérieures à 820° C nous constaterons la dissolution de cette phase.

MICROSTRUCTURE AUX TEMPERATURES INFÉRIEURES A 820° C

Ces traitements thermiques provoquent la précipitation de carbone, maintenu en sursaturation dans l'acier hyper-trempé, sous forme de particules de carbure de chrome et de fer $(Cr,Fe)_{23}C_6$. Cette précipitation de carbure apporte une sensibilité à la corrosion intergranulaire et des modifications de propriétés mécaniques (7).

Le mécanisme de la corrosion intergranulaire est basé sur l'hypothèse de la déchromisation : selon cette hypothèse (8), la précipitation de particules très riches en chrome entraînerait la formation de zones appauvries en chrome autour de ces particules ; ceci serait dû à la diffusion très lente du chrome vis à vis du carbone. La sensibilité à la corrosion intergranulaire peut être également attribuée à des contraintes internes consécutives à la précipitation même de carbure et au

fait que le carbure de chrome est plus noble que la matrice. De plus, la distribution et les dimensions des particules de carbure seraient des facteurs très importants dans le mécanisme de l'attaque intergranulaire.

Au point de vue caractéristiques mécaniques, la précipitation de carbures riches en chrome détermine la valeur de l'allongement en fluage qui se produit avant rupture et, comme il importe de maintenir un compromis entre la résistance au fluage et la ductilité pour que l'alliage soit utilisable, il est évident que la précipitation des carbures joue un rôle important sur les propriétés à chaud de ce type d'alliage.

La morphologie du carbure de chrome $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ dépend beaucoup de la température et de la durée du traitement de revenu. La précipitation du carbure se fait d'abord sur les joints de grains puis sur les joints incohérents des mâcles et finalement sur les joints cohérents des mâcles. Enfin, à l'intérieur des grains le carbure précipite sur les plans de glissement, probablement aux emplacements où il y a "amoncellements" de dislocations près des joints de grains. La précipitation de carbure se fait dans le plan des joints et les particules précipitées peuvent prendre plusieurs aspects. Elles se présentent sous forme de plages étendues de petites particules, de dentrîtes et de particules géométriques isolées.

Par répliques d'extraction, on observe des plages étendues de particules, souvent entremêlées et finement serrées, pour des températures de revenu comprises entre 500 et 650° C. Ces plages présentent des alignements de particules de formes plus géométriques pour des revenus de longue durée.

Les dentrites, souvent très grandes et isolées les unes des autres, sont caractéristiques pour des températures de revenu comprises entre 650 et 850° C. Au cours du revenu, ces particules deviennent plus épaisses et leur espacement s'accroît.

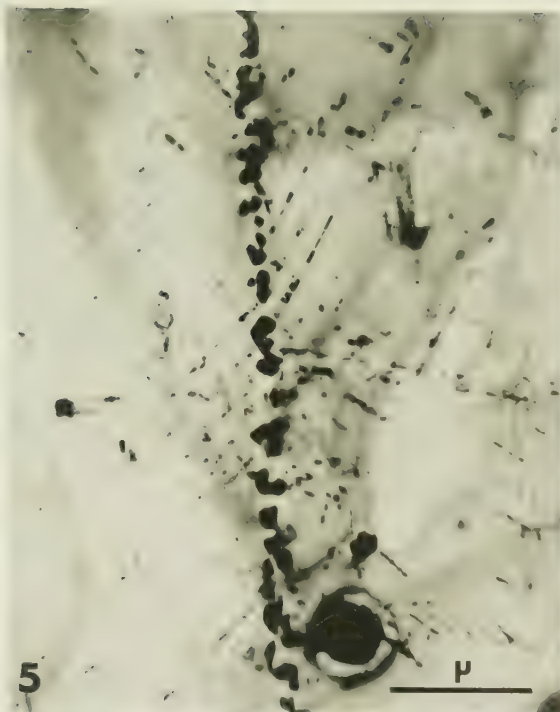
Les particules géométriques isolées sont observées pour tous les revenus et leur nombre croît au fur et à mesure que la température du revenu s'élève.

La morphologie des particules de carbure dépend également de la nature du joint sur lequel elles précipitent. Sur les joints de grain on observe des particules de formes géométriques (Micrographie N° 5 : revenu de 24 h. à 650° C) dépendant du traitement de mise en solution et de l'orientation des joints. Les particules qui se forment aux joints de mâcles cohérents sont des triangles équilatéraux (Micrographie N° 6 : revenu de 24 h. à 700° C, réplique avec extraction). Sur les joints de mâcles incohérents (Micrographie N° 7 : revenu de 24 h. à 700° C, lame mince), les particules ont la forme de rubans trapézoïdaux décorés avec des hexagones. En général, on constate un grossissement de toutes les particules précipitées lorsque la température de revenu et le temps de maintien augmentent.

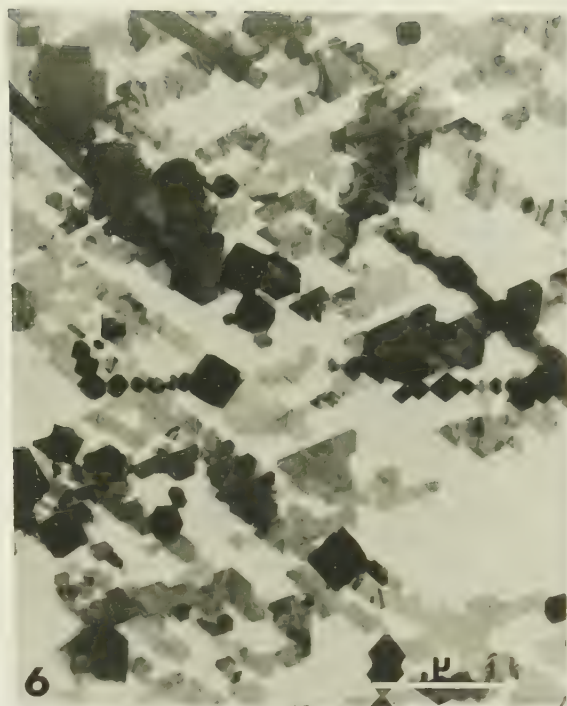
Il a été montré, par microscopie électronique (9), dans les solutions solides c.f.c. , que le mouvement coplanaire des dislocations se produit quand l'énergie de faute d'empilement est faible ou lorsqu'il y a une mise en ordre de la solution à courte distance. Dans le cas des alliages ordonnés, les dislocations ont tendance à se mouvoir par paires de même signe si le glissement se fait avec un minimum de dépense d'énergie. Un tel mouvement est équivalent au déplacement d'une superdislocation, le terme superdislocation étant employé pour désigner une paire de dislocations qui ont le même signe sur le même plan de glissement. Les superdislocations ont été observées dans des alliages

qui sont connus pour présenter une mise en ordre à grande distance et ont été également prédites pour des alliages présentant une mise en ordre à courte distance. La mise en ordre à courte distance a une influence sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la corrosion. La micrographie N° 8 montre des superdislocations pour un revenu de 1 h. à 750° C, lorsque le carbure commence à précipiter à l'intérieur du grain. Ceci confirme les suggestions suivant lesquelles il existe une mise en ordre pour certaines compositions dans les aciers inoxydables Fe/Cr/Ni.

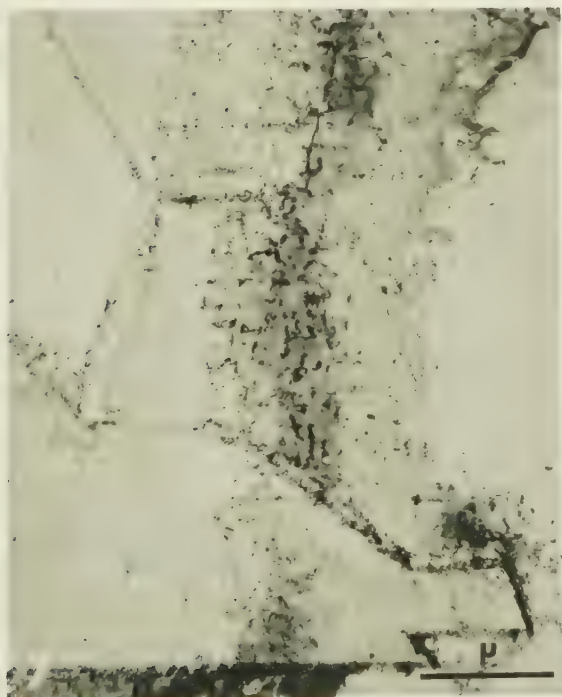
On peut remarquer également sur la micrographie N° 8 la présence de boucles de dislocations près du fin précipité de carbure. Ces boucles peuvent avoir été produites pendant le revenu. Il a été montré (10), au microscope électronique, dans l'étude des défauts dans les métaux cubiques à faces centrées, que les dislocations en hélice ont leurs axes parallèles aux directions $[110]$. Or un alignement de boucles de dislocations peut résulter de l'intersection de deux dislocations en hélice d'axes parallèles et de pas opposés ; aux points d'intersection, il y a annihilation si les deux dislocations ont des vecteurs de Burgers opposés ; ce mécanisme peut même donner naissance à des configurations représentant des portions de courbes de Lissajous. Les boucles se présentent sous la forme de deux arcs séparés par deux points sans contraste ; les deux arcs correspondent aux parties de la boucle peu inclinées par rapport à la surface de la lame mince tandis que les portions plus inclinées ne sont pas visibles. Nous constatons que l'alignement des boucles de dislocations se fait suivant $[110]$.



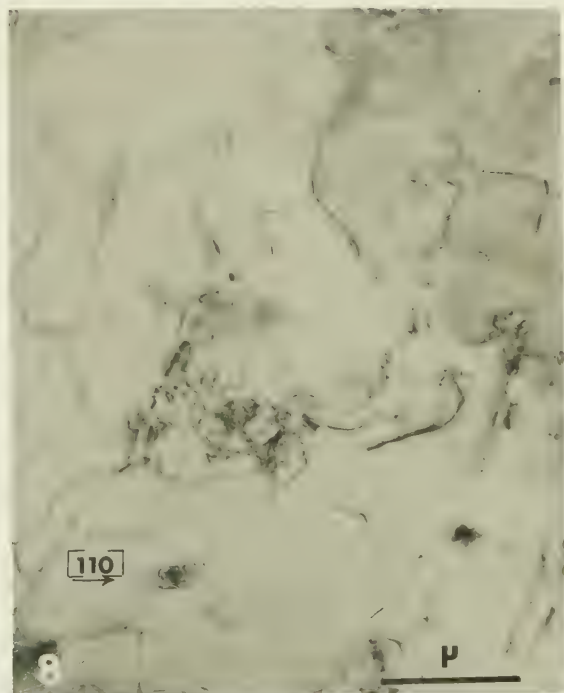
Revenu de 24h à 650°C



Revenu de 24h à 700°C



Revenu de 24h à 700°C



Revenu de 1h à 750°C

MICROSTRUCTURE A LA TEMPERATURE DE 820° C

Le but principal de notre travail étant l'étude de la naissance et du développement de la phase σ Fe - Cr, nous observons l'évolution de la structure de l'acier NS 30 pour des temps de revenu croissants à la température de 820° C. Cette température est choisie car elle correspond à la vitesse maximum de formation de la phase σ .

La figure 8 représente le diagramme d'équilibre du système Fe - Cr. Les limites d'existence de la phase σ ne sont pas complètement définies pour les températures ordinaires ; elles ne sont connues avec certitude que pour des températures comprises entre 600 et 820° C. Cook et Jones (II) ont montré que la phase σ existe entre 44 et 50 at. % de chrome et devient instable au-dessus de 820° C ; ils ont également montré qu'elle peut exister entre 26 et 71 at. % de chrome à 600° C.

Ce diagramme est relatif à la phase σ constituée uniquement de fer et de chrome ; en réalité, dans notre acier, la composition de cette phase est légèrement modifiée par la présence de nickel et de silicium. Dans ces conditions, notre phase σ est susceptible de persister jusqu'à 900° C ; le nickel paraît remplacer le fer dans le composé Fe - Cr.

La vitesse de formation de la phase σ dépend également, outre la température, de la composition de l'alliage. Les différents éléments d'alliage ne jouent pas tous le même rôle sur cette vitesse de formation ainsi que sur la quantité de phase formée. De très petites différences de composition (4) peuvent faire varier considérablement la quantité de phase σ (5 à 20 %).

Les éléments favorables à la formation de la

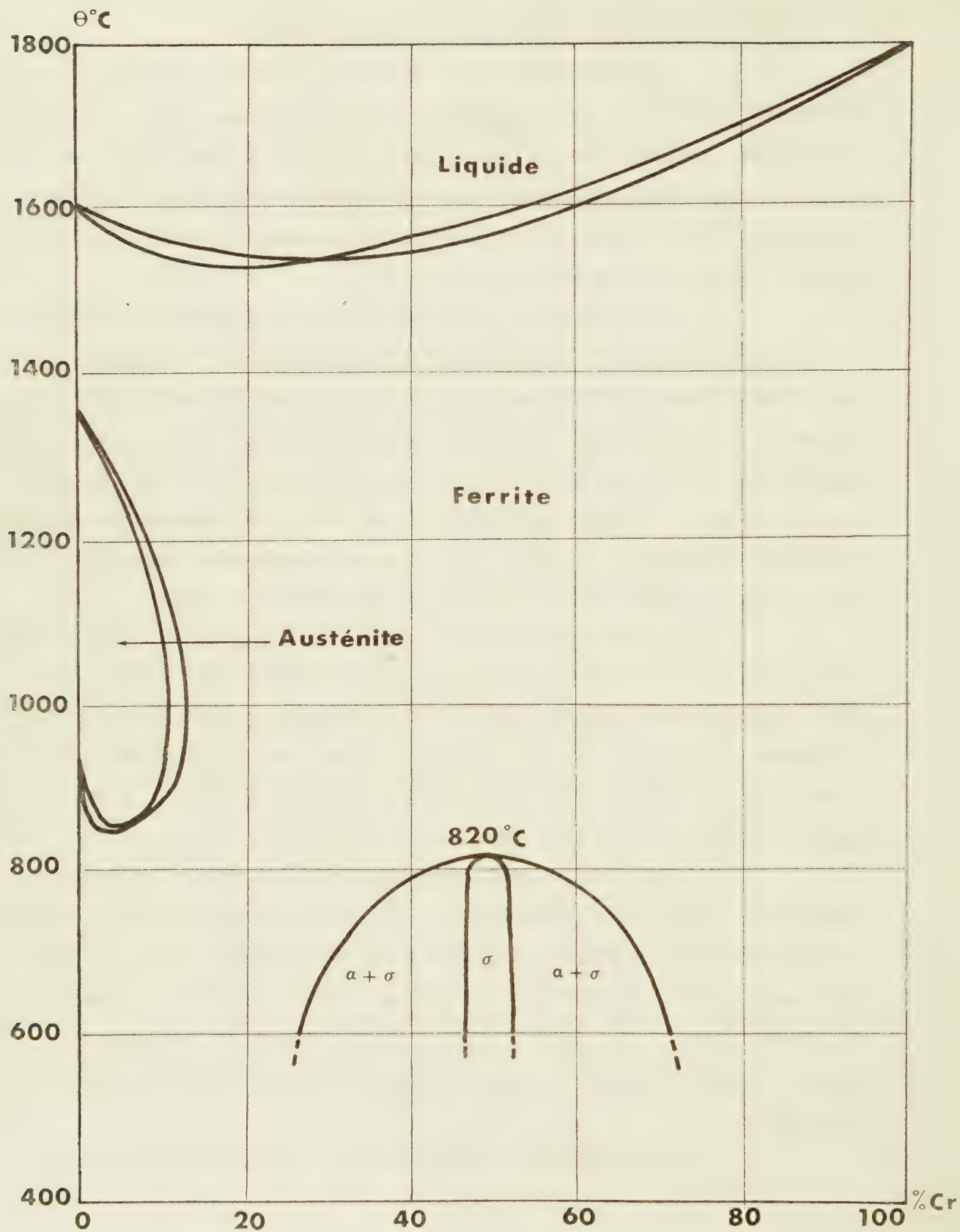


Fig.8

phase σ sont le Cr, le Si, le Ti, alors que ceux qui la freinent sont le C et le Ni.

Dans un alliage à 1,5 % de Si et 0,5 % de Ti il n'apparaît pas de phase σ au-dessous de 20 % de chrome. Le Si favorise la formation de phase σ , surtout dans le domaine des hautes températures. Quand le pourcentage de Ti augmente, la quantité de phase σ croît car le Ti diminue le pourcentage de C par formation de carbure de titane Ti C. Lorsque la quantité de C diminue, la quantité de phase σ augmente. En effet, s'il y a beaucoup de carbone, la quantité de carbures de Cr sera importante et tout le chrome utilisé dans ces carbures ne participera pas à la formation de phase σ . Enfin, quand le pourcentage de Ni augmente, la quantité de phase σ formée diminue.

La structure cristallographique de la phase σ a été déterminée pour quelques alliages binaires tels que Fe - Cr (I2), Fe - Mo (I3), Co-Cr (I4,I5), Ni-V (I6) et Nb - Al (I7). L'alliage binaire Fe - Cr a été plus particulièrement étudié, (I8), mais dans ce cas, la phase σ était élaborée artificiellement à partir de fer et de chrome purs. La phase σ Fe - Cr possède une structure quadratique avec pour paramètres (II)

$$a = 8,79 \text{ \AA}$$

$$c = 4,54 \text{ \AA}$$

pour une composition à 46 % at. Cr, ce qui correspond approximativement au pourcentage de Cr dans la phase extraite d'un acier à 25 % de Cr, 20 % de Ni et 2 % de Si (4). La cellule unité contient 30 atomes et le groupe spatial est P_{4_2} / mmm .

Nous avons choisi des temps de maintien de 1 h, 3 h, 10 h, 30 h, 100 h, 300 h et 1000 h à 820° C pour suivre la naissance et le développement de la phase σ , en raison des

lois de la diffusion. Des micrographies pour 24 h sont montrées car ce temps de maintien correspond à l'apparition de la phase σ

I H. à 820° C

L'acier à 25 % de chrome et 20 % de nickel présente l'avantage de rester à l'état austénitique à la température d'homogénéisation de 1050° C et pour tous les maintiens à 820° C. L'étude de la précipitation du carbure $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ et de la phase σ en est ainsi facilitée.

Dans les premiers temps du revenu, la précipitation du carbure se produit principalement aux joints des grains et sur les joints des mâcles, comme nous l'avons vu précédemment. Les particules de carbure sur les joints de grain ont la même orientation cristallographique que la matrice.

Lorsque le revenu se poursuit, il apparaît de très fins précipités à l'intérieur de la matrice (micrographie N° 9) ; leur grande finesse ne permet pas d'obtenir un diagramme de diffraction suffisamment intense. Parcontre, nous remarquons sur cette micrographie la présence de nombreuses mâcles très fines qui sont pratiquement perpendiculaires au plan de la lame mince. Ces mâcles proviennent vraisemblablement des contraintes produites lors du refroidissement après le recuit d'homogénéisation. De nombreuses mâcles peuvent être également produites par écrouissage à froid (4).

Le diagramme de microdiffraction N° 10 effectué sur les mâcles de la micrographie N° 9, montre que l'on a une coupe $(1\bar{1}0)$ de l'austénite et un plan de mâcle (III) puisque les deux réseaux réciproques d'austénite sont symétriques par rapport à l'axe $[III]$. La théorie prévoit que les mâcles sont situées dans les plans (III) pour le système c.f.c. (6), ce que l'on vérifie ici. Les trainées, sur le cliché N° 10, dans la

direction $[III]_g$, qui sont perpendiculaires au plan de macle peuvent être dûes à la faible épaisseur des mâcles. Celles-ci ont une grande importance car il est possible que la précipitation de phase σ ait lieu plus facilement sur les défauts du réseau tels que les interfaces de macle ou les fautes d'empilement plutôt qu'à d'autres emplacements. Nishiyama et coll. (19), pour étudier cette précipitation, ont par conséquent augmenté le nombre de ces mâcles par déformation à froid ; l'écrouissage doit atteindre au moins le taux de 10 % pour que l'augmentation du nombre des mâcles soit appréciable.

3 H à 820° C

La quantité de carbures précipitée aux joints des grains et des mâcles augmentant en fonction du temps de maintien, il apparaît de très fins précipités dans la matrice qui ne sont détectables par microdiffraction qu'à partir de 3 H. à 820° C.

Les contraintes internes produites par la trempe à l'eau à la température du traitement de mise en solution donnent naissance à de nombreuses dislocations. Ces dislocations peuvent servir de germes aux précipités ; en effet, une assez grande proportion de carbure précipite à l'intérieur des grains sur les plans de glissement, probablement aux emplacements où il y a empilement de dislocations.

Le début de la précipitation sur les dislocations, distribuées de façon non homogène dans la matrice, peut être détecté par des images de dislocations grossièrement irrégulières et très contrastées, avant l'apparition des particules individuelles. A ce stade, on s'assure qu'il y a bien contraste de dislocation en faisant varier l'orientation de la lame mince par rapport au faisceau incident et en constatant alors que le contraste est maintenu.

La micrographie N° II montre les fins précipités de $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ dont un grand nombre se sont formés sur les dislocations. On peut remarquer qu'ils ont tous une forme géométrique et, en particulier, certains se présentent sous forme de losanges ; nous donnerons plus loin la direction cristallographique de ces losanges. Nous remarquons également de très fines franges à l'intérieur de ces précipités ; ces franges sont dues à un effet de moiré. En effet, le paramètre du carbure $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ est de $10,64 \text{ \AA}$, ce qui représente à peu près le triple de celui de l'austénite à $3,58 \text{ \AA}$, les deux structures étant c.f.c.

Le diagramme de microdiffraction N° I2, pris sur un de ces précipités, nous montre que les spots dûs au carbure $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ sont situés à des distances du spot central correspondant au tiers de celle du spot dû à la matrice, et ceci dans toutes les directions. Le triple de la maille de l'austénite étant très proche de celle du carbure ($3,58 \text{ \AA} \times 3 = 10,74 \text{ \AA}$ et $10,64 \text{ \AA}$) il n'est pas possible de différencier le spot dû à la matrice du spot d'ordre 3 dû au carbure. Ainsi, le carbure de chrome est coplanaire avec la matrice austénitique ; le plan de coupe du diagramme N° I2 est (II0). On voit nettement sur ce diagramme les relations d'orientation suivantes :

$$(\text{I}\bar{1}0)_\gamma // (\text{I}\bar{1}0)_C ; [\text{III}]_\gamma // [\text{III}]_C ; [\text{II}0]_\gamma // [\text{II}0]_C ; [\text{I}00]_\gamma // [\text{I}00]_C$$

Nous avons également vérifié, sur d'autres diagrammes de microdiffraction présentant d'autres plans de coupe les relations :

$$(\text{II}\bar{2})_\gamma // (\text{II}\bar{2})_C ; (\text{I}2\bar{3})_\gamma // (\text{I}2\bar{3})_C ; (\text{I}\bar{1}\bar{6})_\gamma // (\text{I}\bar{1}\bar{6})_C$$

Cependant, l'orientation la plus fréquemment identifiée est celle qui correspond au plan de coupe (II0), ce qui est lié à l'orientation préférentielle des tôles provoquée par le laminage.



Revenu de 1h à 820°C



Coupe $(1\bar{1}0)_\gamma$



Revenu de 3h à 820°C



Coupe $(110)_\gamma // (110)_c$

IO H à 820° C

La dimension des précipités intergranulaires croît sensiblement en fonction du temps de maintien à 820° C pendant une dizaine d'heures. Pour des temps plus longs, l'évolution de la dimension de ces précipités est moins sensible, alors que celle des précipités intracristallins demeure importante. Finalement, la densité de carbure dans le grain est assez grande et les particules géométriques qui ont commencé à précipiter sur les dislocations sont plus nombreuses et alignées en rangées comme le montre la micrographie N° I3.

Le diagramme de microdiffraction N° I4 nous apprend que le plan de la lame mince est $(\bar{1}\bar{1}0)$ et que la direction de l'alignement est $[110]\chi$. Ces figures se retrouvent très souvent dans les micrographies ; une telle densité de carbure dans le grain ne peut pas s'expliquer seulement par la précipitation sur les dislocations existant dans le métal trempé. Comme il est peu évident que les dislocations droites avant le revenu aient une direction $[110]\chi$, les dislocations peuvent avoir été produites pendant le revenu (IO). Les particules de carbure qui grossissent ont des interfaces partiellement cohérentes avec la matrice et à cause de la différence de volume atomique entre la particule et la matrice, il se produit des boucles de dislocations en hélices qui ont des axes de glissement suivant la direction $[110]\chi$. La précipitation se présente ainsi par la suite sur les boucles de dislocation, en particulier sur les orientations "coin". Le processus se répète le long des mêmes directions $[110]\chi$ pour produire la microstructure observée. Ceci expliquerait la grande densité de carbures dans la matrice, pourvu qu'il y ait assez de carbone.

Le diagramme de microdiffraction N° I4 nous permet d'orienter les côtés des losanges constituant l'alignement ; les directions de ces côtés sont $[III]_X$ et $[\bar{III}]_X$. Le calcul vérifie cette mesure car les angles entre les directions $[III]$ et $[\bar{III}]$ dans le plan (II0) du cubique à faces centrées sont de $70^\circ 33'$ et $109^\circ 27'$. Ainsi, le carbure $(Cr,Fe)_{23}C_6$ est-il cohérent avec la matrice austénitique par les plans (III) et $(\bar{III})$.

A l'intérieur de ces figures géométriques, nous remarquons la présence de franges de moiré. Cet effet provient du fait que le carbure est cohérent avec la matrice et que le triple de la maille de l'austénite correspond à peu près à la maille du carbure. La distance entre les franges de moiré est donnée par la formule générale :

$$i = k \frac{d_I d_2}{\sqrt{d_I^2 + d_2^2 - 2 d_I d_2 \cos \alpha}}$$

avec - d_I et d_2 , équidistance des 2 familles de plans diffractants :

- α , angle de désorientation entre ces plans

- k , valeur du $\frac{d}{a} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ du plan responsable

d'indice $h k l$ pour le réseau c.f.c.

La valeur de i peut s'écrire encore :

$$i = k \frac{d_I d_2}{\sqrt{d_I^2 + d_2^2 - 2 d_I d_2 + 2 d_I d_2 (1 - \cos \alpha)}}$$

$$i \approx k \frac{d_I d_2}{\sqrt{(d_2 - d_I)^2 + d_I d_2 \alpha^2}}$$

$$i = \frac{k}{(d_2 - d_I)} \sqrt{1 + \frac{d_I d_2}{(d_2 - d_I)^2} \alpha^2}$$

Dans notre cas nous avons $k = \frac{d}{a} = 0,577$ pour le plan (III) du cubique à faces centrées, puisque la direction [III] est perpendiculaire aux franges et α très petit puisque nous ne pouvons pas mettre en évidence une importante désorientation dans le diagramme de microdiffraction. Nous avons alors :

$$i \approx 0,577 \frac{d_I d_2}{d_2 - d_I}$$

Pour la micrographie N° I3 l'interfrange est de l'ordre de 200 Å°.

Nous remarquons également, dans cette micrographie, un empilement de dislocations dans lequel il y a deux paires de dislocations. Le groupement de dislocations deux par deux dans un empilement a été observé (20) dans un alliage ordonné à courte distance. En général, l'écart entre les dislocations augmente vite et, dans un même plan de glissement, on note deux à trois paires de dislocations au maximum. La présence de paires de dislocations est possible aussi pour des dislocations éparses (micrographie N° I3). Seul un ordre à courte distance explique la présence de ces paires de dislocations. On peut remarquer, de plus, qu'une particule a précipité sur l'une de ces paires, dans l'empilement de dislocations.

La micrographie N° I5 représente un autre alignement vu sous un angle différent. Le diagramme de microdiffraction N° I6 nous apprend que le plan de la lame mince est $(1\bar{1}\bar{6})$ avec :

$$(1\bar{1}\bar{6})_{\gamma} // (1\bar{1}\bar{6})_{(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6}$$

$$\text{et } [3\bar{3}1]_{\text{C}} // [3\bar{3}1]_{\gamma} \text{ et } [5\bar{1}1]_{\text{C}} // [5\bar{1}1]_{\gamma}$$

La disposition des franges est en relation avec le plan de coupe.

La direction perpendiculaire aux franges de moiré est la direction $[3\bar{3}1]_{\gamma}$. Le plan responsable du phénomène est donc le plan $[3\bar{3}1]_{\gamma}$; son coefficient $k = \frac{d}{a}$ est de 0,229. L'interfrange est ici de l'ordre de 80 Å°.

Sur les micrographies N° I3 et I5, nous voyons qu'il y a d'autres précipités de carbures avec des franges de moiré; ils ont des formes allongées et leurs bords sont parallèles aux côtés des figures géométriques constituant l'alignement. La distance entre ces franges, à l'intérieur de ces précipités, est du même ordre de grandeur que celle que nous avons calculée et mesurée pour l'alignement.

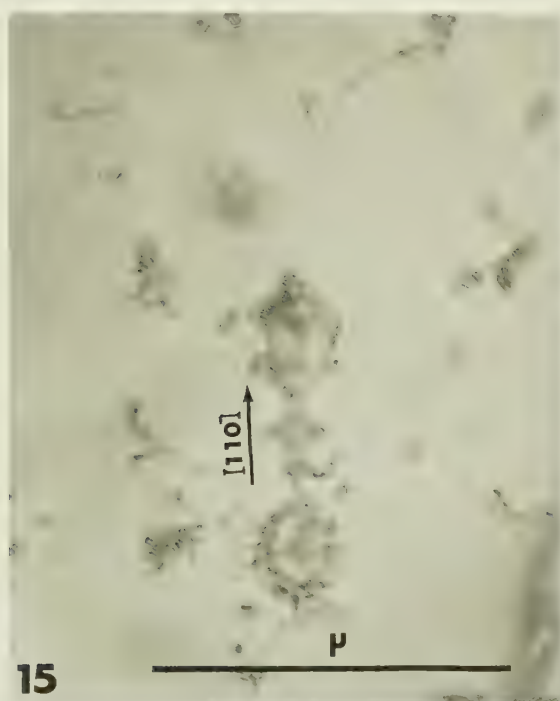
Enfin, nous constatons qu'il y a des dislocations à l'une des extrémités de chacun des alignements des micrographies N° I3 et I5, ce qui semble confirmer l'hypothèse de Lewis et Hattersley (10).



Revenu de 10h à 820°C



Coupe $(\bar{1}\bar{1}0)_\gamma // (\bar{1}\bar{1}0)_c$



Revenu de 10h à 820°C



Coupe $(\bar{1}\bar{1}\bar{6})_\gamma // (\bar{1}\bar{1}\bar{6})_c$

24 H. à 820° C

Ce traitement thermique est très important car il correspond à l'apparition de la phase σ , compte tenu du traitement de mise en solution préalable. En effet, nous avons vu que le traitement de trempe influence directement la précipitation de cette phase ; lorsqu'on diminue la température de trempe, on augmente sa vitesse de formation.

Le fait que le carbure de chrome précipite avant la phase σ s'explique par les vitesses relatives de diffusion du carbone et du chrome. En effet, le carbone diffuse plus vite que le chrome ; ainsi, le carbone se combine d'abord avec le chrome pour former le carbure et, quand tout le carbone est épuisé, il y a formation de phase σ .

Celle-ci commence à précipiter aux joints de grain, là où il y a déjà des carbures. Au bout d'un certain temps de maintien à 800° C, une partie des carbures disparaît au voisinage des joints de grain ; cependant, tous ne sont pas dissous. On pense qu'ils se dissolvent quand la phase σ apparaît parce que l'austénite, au voisinage de ces carbures, est alors davantage dépourvue de chrome ; elle peut donc dissoudre plus de carbone à la même température. Ainsi, le chrome, libéré des carbures, devient libre et participe à la formation de phase σ , tandis que le carbone se dissout dans l'austénite car sa solubilité augmente linéairement quand la teneur en chrome diminue (4).

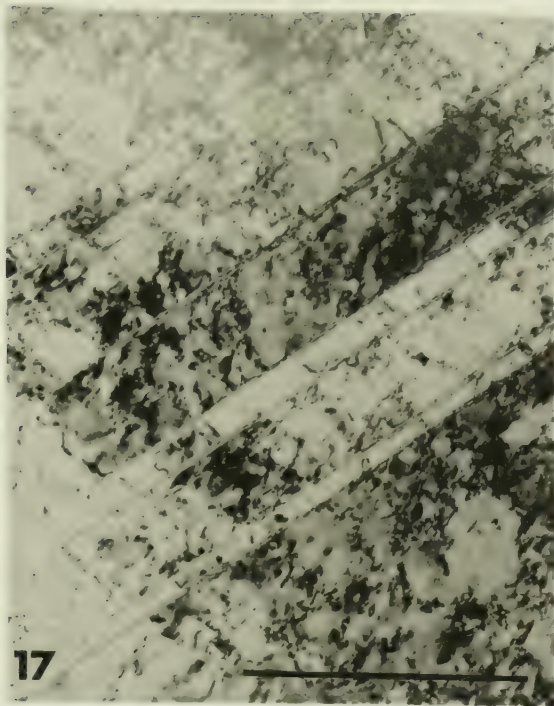
Il est possible de différencier les carbures de chrome et la phase σ , en micrographie optique, par attaque à l'eau régale glycinée ; les précipités de carbures de chrome apparaissent en blanc alors que la phase σ reste foncée. Ainsi, par cette différenciation, il est suggéré (21) que la phase σ

se développe aux dépens du carbure. Celui-ci fournit le chrome et une partie du fer, le reste du fer nécessaire à la formation de la phase σ étant apporté par diffusion depuis la matrice. La phase σ en formation envelopperait donc le carbure de chrome en dissolution.

La micrographie N° 17 représente une série de mâcles parallèles dans la matrice austénitique pour un temps de maintien de 24 H. à 820° C. L'interface mâcle/matrice est marquée par la présence de franges sur les deux bords de la mâcle. Un certain contraste à l'intérieur des mâcles est visible mais un diagramme de microdiffraction à cet endroit ne donne qu'un diagramme de mâcles dans le plan $(III)\gamma$ semblable à celui que l'on a déjà rencontré, à l'exclusion de tous autres spots.

La micrographie N° 18 révèle un contraste nettement plus fort et l'on verra plus loin ce que ces bandes donneront comme structure, lorsque le temps de maintien à 820° C est légèrement supérieur.

La micrographie N° 19 montre la précipitation de la phase σ sur des fautes d'empilement. Les précipités de phase σ sont très fins et irrégulièrement répartis. Le diagramme de microdiffraction N° 20 pris sur des fines couches de phase σ indique que l'on a une coupe $(II\bar{5})_{\sigma}$. Dans cette coupe, certains spots de la phase σ et de la matrice austénitique sont pratiquement confondus ; en effet, dans la coupe $(II\bar{5})_{\sigma}$ les distances interréticulaires correspondant aux plans $(\bar{3}30)_{\sigma}$ et $(4II)_{\sigma}$ sont très proches de celles des plans $(III)\gamma$ et $(200)\gamma$ de la coupe $(I\bar{1}0)\gamma$ de la matrice. Ainsi, les fautes d'empilement ont leurs plans d'habitat sur les plans $(III)\gamma$ de la matrice et la phase σ commence à précipiter sur ces fautes d'empilement en donnant des franges de moiré.



Revenu de 24 h à 820°C



Revenu de 24 h à 820°C



Revenu de 24 h à 820°C



Coupe $(11\bar{5})_{\sigma}$

30 H. à 820° C

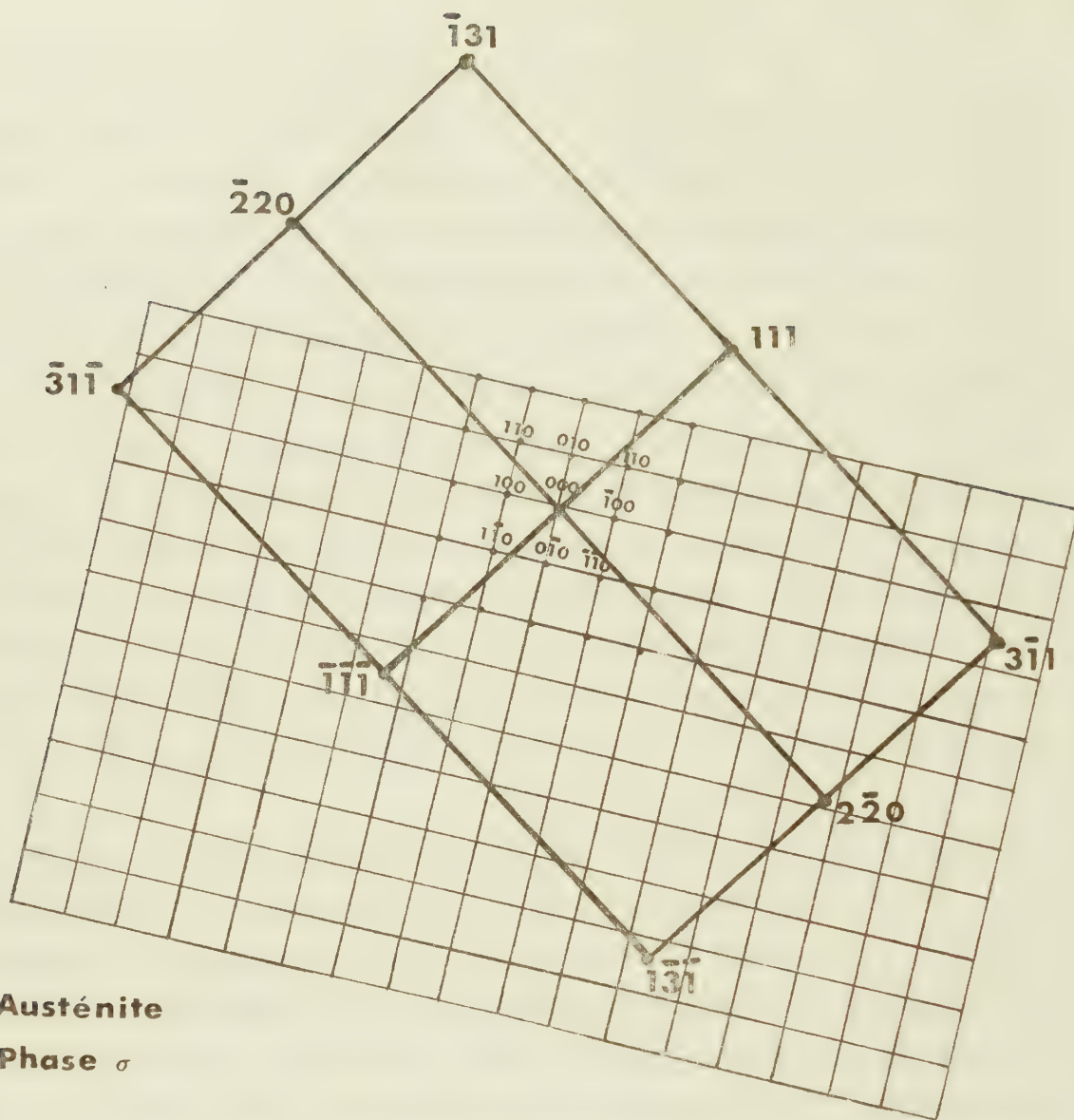
Pour ce traitement thermique, les précipités de phase σ sont suffisamment formés pour donner des diagrammes de microdiffraction valables. Ces précipités prennent la forme de plaquettes qui se sont développées sur les mâcles, dans les plans $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$ de la matrice. La micrographie N° 21 représente l'une de ces plaquettes ; on remarque la présence de franges d'égale épaisseur sur les bords de la plaquette. Cette dernière est en quelque sorte en porte à faux sur la matrice ; l'amincissement électrolytique a poli plus rapidement l'austénite et le précipité de phase σ se trouve en partie en dehors de la matrice. Cela a pour conséquence de modifier l'orientation cristallographique de la plaquette par rapport à la matrice. En effet, d'après le diagramme N° 22 nous trouvons une relation légèrement différente de celle que nous trouverons par la suite. Nous avons ainsi :

$$(\bar{1}\bar{1}\bar{2})_{\gamma} // (001)_{\sigma}$$

La figure N° 9 illustre le diagramme de microdiffraction N° 22.

La micrographie N° 23 représente un précipité de phase σ à un joint de grain. La grosseur du grain intervient dans la quantité de phase σ formée ; plus la longueur totale des joints de grain est grande, plus la quantité de phase σ est importante. La position la plus favorable est celle qui correspond à un joint de grain triple. On remarque qu'il n'y a aucun contraste à l'intérieur du précipité ; par contre, sur la partie gauche de la micrographie nous voyons un empilement de dislocations qui s'arrête sur le bord même du précipité.

Le diagramme de microdiffraction N° 24, pris sur le précipité de la micrographie N° 23 nous indique que nous avons une coupe $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})_{\sigma}$.



• Austénite

• Phase σ

Fig. 9

Relation d'orientation entre l'austénite et la phase σ

$$(11\bar{2})_{\gamma} // (001)_{\sigma}$$



Revenu de 30h à 820°C



Coupe (001)_σ



Revenu de 30h à 820°C



Coupe (12 $\bar{1}$)_σ

100 H. à 820° C

Au bout de 100 h. à 820° C, une grande quantité de phase Γ a précipité tant aux joints de grain qu'à l'intérieur de la matrice. Dans celle-ci les précipités se présentent soit sous forme massive et entourés de nombreuses dislocations, soit sous forme de plaquettes orientées (22). La micrographie N° 25 montre 2 plaquettes qui se touchent ; à l'intérieur de la matrice, nous rencontrons très souvent plusieurs plaquettes qui ont des points de contact. Ces deux plaquettes ont précipité sur deux types de macle et les franges que l'on aperçoit sur les deux bords du précipité sont dûes à l'interface macle/matrice. La précipitation se fait donc sur le plan de macle. Dans le cas présent, le diagramme de microdiffraction N° 26 indique que la précipitation a lieu sur le plan $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\Gamma}$. La figure N° 10, qui illustre ce diagramme nous apprend que :

$$\begin{array}{l} (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\Gamma} \quad // \quad (001)_{\sigma} \\ [\bar{0}\bar{1}\bar{1}]_{\Gamma} \quad // \quad [\bar{1}\bar{1}0]_{\sigma} \quad \text{et} \quad [2\bar{1}\bar{1}]_{\Gamma} \quad // \quad [\bar{1}\bar{1}0]_{\sigma} \end{array}$$

Ces relations cristallographiques ont été déterminées par diffraction aux rayons X (19) et ont très souvent été trouvées dans notre travail. Sur le diagramme N° 26, nous trouvons également, en plus des spots dûs à la matrice et à la phase σ des spots situés aux tiers des distances du spot central aux spots de la matrice. Des particules de carbure sont donc situés près du précipité de la phase σ . Par conséquent, une légère précipitation de carbure de chrome s'est produite pour ce traitement.

300 H. à 820° C

Les précipités de phase Γ ont grossi aux joints de grain et le nombre de plaquettes intergranulaires a augmenté.

• Austénite

• Phase σ

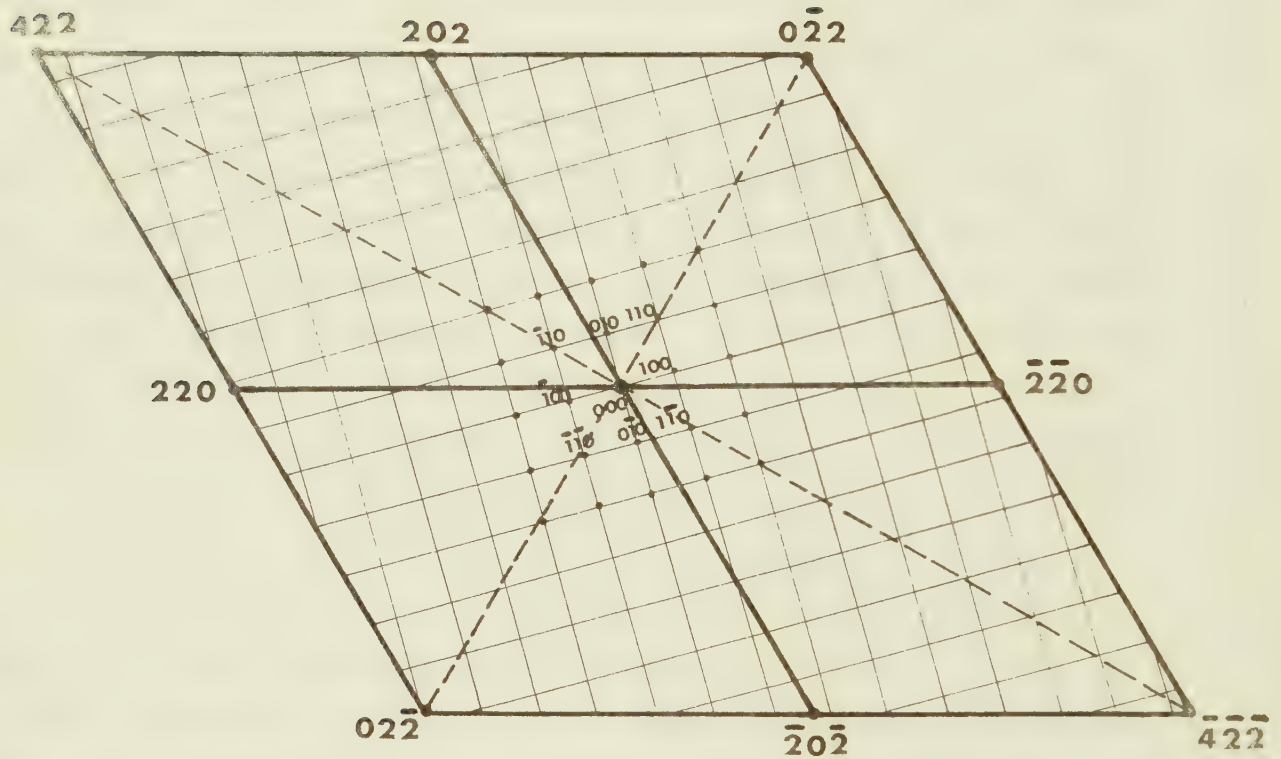


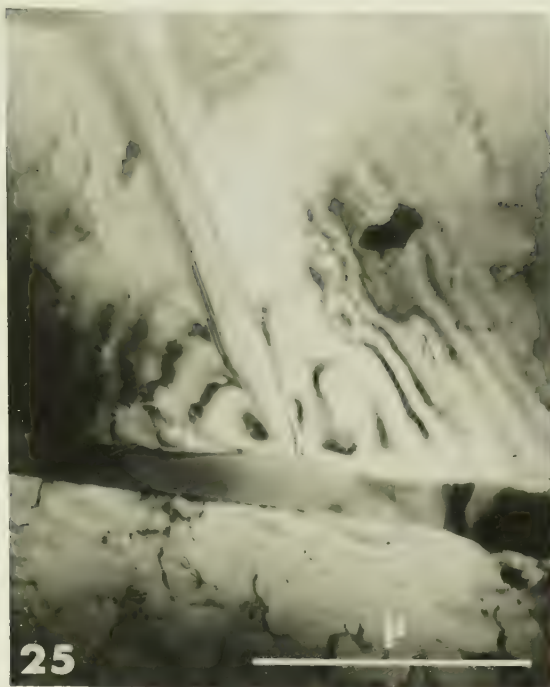
Fig. 10

Relation d'orientation entre l'austénite et la phase σ

$$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma} // (001)_{\sigma}$$

$$[0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [110]_{\sigma}$$

$$[211]_{\gamma} // [\bar{1}10]_{\sigma}$$



Revenu de 100h à 820°C



Coupe $(1\bar{1}\bar{1})_\gamma // (001)_\sigma$



Revenu de 300h à 820°C



Revenu de 1000h à 820°C

La microdiffraction indique que la plupart des précipités intergranulaires ont pour plans de coupe des plans du type $(2\bar{1}1)\sigma$ ou $(11\bar{2})\sigma$.

La micrographie N° 27 montre plusieurs de ces plaquettes. On remarque de nombreux contrastes à l'intérieur de ces précipités ; la plupart sont des franges de Bragg mais à certains endroits nous apercevons des lignes parallèles entre elles. Ce sont les intersections du plan de la plaquette avec le plan $(100)\sigma$; en effet, des fautes ont été observées dans la phase σ (23), se présentant sur des plans du type (100) .

1000 H. à 820° C

L'aspect micrographique est pratiquement le même que pour le traitement précédent ; les précipités de phase σ ont très légèrement grossi aux joints de grain. Pratiquement, toute la phase σ est formée au bout de 500 h. et pour un temps supérieur à 1000 h. il n'y a plus de changement dans la quantité de phase précipitée. Les quantités de carbures de chrome et de phase σ produites à 820° C ont été évaluées (4) pour des temps s'écoulant jusqu'à 8000 h. Les résultats sont les suivants :

Temps de maintien à 820° C	Précipités		
0 h	+ 1 % de carbure		
200 h	+ 2 %	"	+ 10 % de σ
500 h	+ "	"	+ 15 % "
1000 h	+ "	"	+ 20 % "
8000 h	+ "	"	+ 20 % "

La phase σ analysée (6) est composée de :

0,4 % de C	46 % de Cr	9 % de Ni
2,7 % de Si	0,6 % de Mn	Fe, le reste

La micrographie N° 28 représente une réplique d'extraction. Les plaquettes très sombres sont de la phase σ

et les autres, plus petites et plus claires sont des carbures. Nous avons également trouvé, dans ces répliques, quelques précipités de carbure de titane TiC . La micrographie N° 29 montre l'un de ces précipités ; ces derniers ne sont pas très nombreux car le pourcentage de Ti dans notre acier n'est pas très élevé. Autour du précipité de TiC nous voyons des alignements de carbure de chrome.

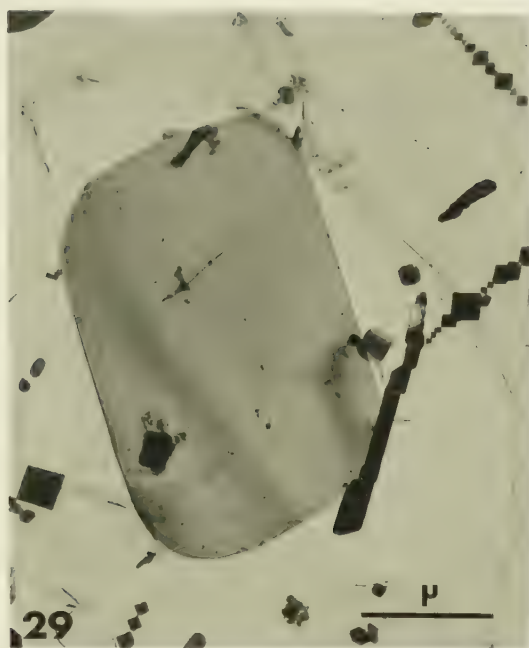
Le diagramme de microdiffraction N° 30 indique que nous avons une coupe (001) du carbure de titane qui a une structure c.f.c. avec $a = 4,33 \text{ \AA}$.

La micrographie optique N° 31 montre un joint de grain où de grosses particules de phase σ ont précipité ; à l'intérieur du grain, outre les plaquettes nous voyons des carbures plus clairs.

MICROSTRUCTURE AUX TEMPERATURES SUPERIEURES A $820^{\circ}C$

D'après le diagramme d'équilibre $Fe-Cr$, la phase σ doit être instable pour des températures supérieures à $820^{\circ}C$. En réalité, la composition de la phase σ précipitée dans notre acier est légèrement différente de par la présence de Ni et de Si . Dans ces conditions, notre phase σ est susceptible de se former jusqu'à $900^{\circ}C$.

Pour des températures de l'ordre de 1000 à $1100^{\circ}C$, la phase σ se redissout dans la matrice. La micrographie optique N° 32 montre un échantillon revenu 1000 h. à $820^{\circ}C$ qui a subi un réchauffage de 1 h. à $1000^{\circ}C$. La phase σ a disparu et a été remplacée par des carbures et de la nouvelle austénite (6). Ceci s'explique car il est probable que le carbone diffuse de l'austénite pour donner des carbures, la réduction de pourcentage de Cr qui s'ensuit causant une transformation locale de l'austénite.



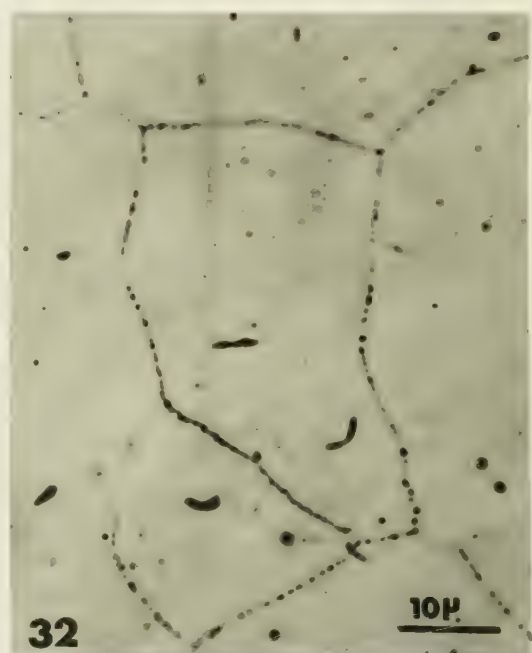
Revenu de 1000h à 820°C



(coupe (001)_{TiC})



Revenu de 1000h à 820°C



1000 h à 820°C + 1 h à 1000°C

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié la précipitation des carbures de chrome ainsi que la naissance et le développement de la phase σ dans un acier inoxydable austénitique.

L'étude de la phase σ présente un intérêt général car on la rencontre dans de nombreux alliages sous forme de composés binaires qui ont tous la même structure cristallographique et des paramètres très voisins.

La formation de la phase σ est précédée par une précipitation de carbure mixte de chrome et de fer, principalement sur les joints de grain, sur les joints de mâcles cohérents et incohérents ainsi que dans la matrice austénitique. Ce carbure est parfaitement cohérent avec la matrice.

Pour des temps de revenu plus importants, la phase σ apparaît tout d'abord sur les joints de grain puis dans la matrice. Dans cette dernière, la précipitation s'effectue préférentiellement sur les fautes d'empilement ainsi que sur les plans de mâcle et quelquefois dans des régions où les dislocations sont en amas.

Nous avons déterminé les relations d'orientation entre la phase σ et l'austénite ainsi que la morphologie des précipités.

Les aciers inoxydables réfractaires prenant de plus en plus d'importance dans les techniques nouvelles, nous avons voulu vérifier des idées admises et préciser par des observations personnelles le mécanisme de formation de la phase σ dans un alliage commercial ; ceci est essentiel pour expliquer les traitements qui permettent d'éviter ou de diminuer la formation de cette phase.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - MAGNAN , 1961 - Traité de Microscopie électronique - Hermann
- 2 - GUINIER, 1964 - Théorie et Technique de la radiocristallographie - Dunod
- 3 - THOMAS, WASHBURN, 1963 - Electron microscopy and strength of crystals. Interscience publishers
- 4 - MORLEY, KIRKBY - Iron and steel Institute Papers Oct 1952
- 5 - FELL Mém. Scient. de la Rev. de Métallurg.
 LVIII, N° 8, 597, 1961
- 6 - BARRET Structure des métaux, 1957. Dunod
- 7 - PHILIBERT, HENRY, ROBERT, PLATEAU - Mém. Scient. de la Rev. de
 Métallurg. LVIII, N° 8, 557, 1961
- 8 - COLOMBIER, HOCKMANN - Les aciers inoxydables et réfractaires,
 1959. Dunod
- 9 - THOMAS, BELL, ROSER - Acta Metallurgica, I2, I247, Nov 1964
- 10 - LEWIS, HATTERSLEY - Proceedings of the Third European Electron
 Microscopy conference held in Prague. 1964
- 11 - HANSEN, 1958 - Constitution of Binary alloys. Mac Graw Hill
 Book Co , New-York
- 12 - BERGMANN and SHOEMAKER - J. Chem. Phys. I9, 5I5, 195I
- 13 - " " Acta Crystallog. 7, 857, 1954
- 14 - DICKINS, DOUGLAS, TAYLOR - J. Iron and Steel Inst. I67, 27, 195I
- 15 - KASPER, DECKER, BELANGER - J. Appl. Phys. 22, 36I, 195I
- 16 - PEARSON, CHRISTIAN - Acta Crystallog. 5, I57, 1952
- 17 - BROWN, FORSYTH " " I4, 362, 196I
- 18 - POMEY - Centre de perfectionnement technique, n° 30I4, 1953
- 19 - NISHIYAMA, NENNO, TAGAYA - Trans JIM, 3, 82, 1962
- 20 - CALVAYRAC, FAYARD - C.R. Acad. Sc. Paris, 258, 453I-4534, 1964
- 21 - POMEY - Mém. Scient. de la Rev. de Métallurg LVI, n° 5, 1959
- 22 - HENRY, PLATEAU, VOELTZEL, CRUSSARD - Mém. Sc. de la Rev. de
 Métallurg. LIX, N° 4, 24I, 1962 .
- 23 - MARCINKOWSKI, MILLER - J. Appl. Phys. 33, 766, 1962

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :
CARACTERISTIQUES ET STRUCTURES
DES ACIERS A HAUTE RESISTANCE

- - - - -

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM. R. BERNARD, Président

PERNOUX)

GOBIN) Examineurs

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 12 Novembre 1965

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

